



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 10 716 A 1**

⑥1 Int. Cl.7:
H 01 M 10/36

2)

②1 Aktenzeichen: 101 10 716.1
②2 Anmeldetag: 7. 3. 2001
④3 Offenlegungstag: 12. 9. 2002

DE 101 10 716 A 1

⑦1 Anmelder:
Fortu BAT Batterien GmbH, 76327 Pfinztal, DE

⑦4 Vertreter:
Patentanwälte Dr. H.-P. Pfeifer & Dr. P. Jany, 76137
Karlsruhe

⑦2 Erfinder:
Hambitzer, Günther, Dr., 76327 Pfinztal, DE; Ripp,
Christiane, Dr., 76327 Pfinztal, DE; Dörflinger,
Ulrike, 76327 Pfinztal, DE; Stassen, Ingo, Dr., 76229
Karlsruhe, DE; Schüler, Tobias, 76228 Karlsruhe, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:

DE	42 38 353 A1
DE	36 33 265 A1
DE	35 39 834 A1
DE	19 29 568 A
WO	00 79 631 A1
WO	00 44 061 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤4 Wiederaufladbare nichtwässrige Batteriezelle
⑤7 Wiederaufladbare nichtwässrige Batteriezelle mit ei-
nem Gehäuse, einer negativen Elektrode, einer positiven
Elektrode und einem auf Schwefeldioxid basierenden, ein
Leitsalz enthaltenden Elektrolytssystem. Zur Erhöhung der
Betriebssicherheit enthält das Elektrolytssystem einen vis-
kositätserhöhenden Zusatz von anorganischen Feststoff-
partikeln.

DE 101 10 716 A 1

[0001] Die Erfindung betrifft eine wiederaufladbare nicht-wässrige Batteriezelle. Solche Zellen haben große praktische Bedeutung, weil zahlreiche Typen wiederaufladbarer Batterien (Sekundärzellen) elektrochemische Zellen mit einem nichtwässrigen Elektrolytsystem haben.

[0002] Das Elektrolytsystem enthält üblicherweise ein Salz, dessen Ionen die Ladungsträger der elektrolytischen Leitung bilden (Leitsalz) und ein Transportmedium, das die erforderliche Beweglichkeit der Ionen des Leitsalzes in dem Elektrolytsystem gewährleistet. Die Erfindung richtet sich speziell auf Zellen, deren Elektrolytsystem auf Schwefeldioxid basiert. Als "auf SO_2 basierendes Elektrolytsystem (SO_2 -based electrolyte system)" werden Systeme bezeichnet, bei denen die Beweglichkeit der Ionen des Leitsalzes zumindest teilweise durch das SO_2 gewährleistet wird, SO_2 also ein funktionswesentlicher Bestandteil des Transportmediums des Elektrolytsystems ist.

[0003] Von besonderer Bedeutung sind auf SO_2 basierende Elektrolytsysteme bei Zellen, bei denen das aktive Metall der negativen Elektrode ein Alkalimetall, insbesondere Lithium oder Natrium ist. In diesem Fall ist das Leitsalz vorzugsweise ein Tetrachloroaluminat des Alkalimetalls, beispielsweise LiAlCl_4 . Im Rahmen der Erfindung bevorzugte aktive Metalle sind neben Lithium und Natrium auch Kalzium und Zink.

[0004] Hinsichtlich der positiven Elektrode lassen sich folgende Typen unterscheiden:

- Graphitelektroden, bei denen der Entlade- und Ladevorgang mit einer Redox-Komplexbildung des Leitsalzes mit dem Kohlenstoff verbunden ist.
- Elektroden auf Basis von Metallhalogenidverbindungen (beispielsweise CuCl_2), wobei eine einfache Elektrodenreaktion zwischen dem aktiven Metall und der Elektrode stattfindet und
- Elektroden auf Basis eines Metalloxids, insbesondere in Form einer Interkalationsverbindung, bei der das aktive Metall in der positiven Elektrode dadurch gespeichert wird, daß dessen Ionen in das Wirtsgitter des Metalloxids eingelagert bzw. aus diesem ausgelagert werden.

[0005] In aller Regel haben wiederaufladbare Zellen einen Separator, der die Elektroden voneinander trennt und einen Kurzschluß verhindert, wenn beim Laden oder Entladen das Volumen einer Elektrode zunimmt. Die Erfindung eignet sich grundsätzlich jedoch auch für (in Ausnahmefällen mögliche) separatorlose Zellkonstruktionen.

[0006] Die vorliegende Erfindung bezieht sich unabhängig von Material und Konstruktion der Elektroden auf beliebige elektrochemische Batteriezellen mit einem auf SO_2 basierenden Elektrolytsystem. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit wird nachfolgend beispielhaft auf die Zelle $\text{LiLiAlCl}_4\text{LiCoO}_2$ Bezug genommen.

[0007] Wiederaufladbare elektrochemische Zellen mit auf SO_2 basierendem Elektrolyt haben wesentliche Vorteile. In "the Handbook of Batteries" von David Linden, zweite Auflage, 1994, McGraw Hill, wird beispielsweise festgestellt, daß dieser Zelltyp wegen der hohen Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten mit hohen Lade- und Entladeströmen betrieben werden kann. Als weitere Vorteile werden eine hohe Energiedichte, eine niedrige Selbstentladungsrate, ein gutes Überladungs- und Tiefentladungsverhalten sowie eine hohe Zellspannung genannt. Trotz dieser Vorteile werden sie in der genannten Literaturstelle als für den allgemeinen Gebrauch weitgehend ungeeignet angesehen, unter anderem

wegen potentieller Sicherheitsrisiken.

[0008] Bei den bekannten Zellen bildet das Leitsalz (beispielsweise LiAlCl_4) mit dem Schwefeldioxid eine Elektrolytlösung in Form einer wasserklaren Flüssigkeit, die nachfolgend als Leitsalz- SO_2 -Flüssigkeit bezeichnet wird. Dabei können entweder stöchiometrische Anteile der Ausgangskomponenten des Leitsalzes AlCl_3 und LiCl (US-Patent 4,891,281) oder ein Überschuß an LiCl verwendet werden. Wenn das Zellgehäuse im Betrieb (aufgrund einer Störung) undicht wird, kann die flüssige Elektrolytlösung leicht nach außen treten, wobei das Schwefeldioxid verdampft. Es wird schon bei sehr geringen Konzentrationen als übelriechende Substanz wahrgenommen. Wenn die Elektrolytlösung mit Wasser in Kontakt kommt, entsteht eine heftige Reaktion, bei der Elektrolytbestandteile verspritzt werden und weiße Nebelwolken entstehen.

[0009] Besondere Sicherheitsprobleme ergeben sich, wenn die Zellen infolge einer Fehlfunktion auf Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur des aktiven Metalls (bei Lithium 179°C) erhitzt werden. Das aktive Metall reagiert in diesem Fall heftig mit Feuererscheinung und starker Funkenbildung mit der Leitsalz- SO_2 -Flüssigkeit. Der Effekt wird noch dadurch verstärkt, daß diese Reaktionen exotherm sind und zu einer weiteren Temperaturerhöhung führen. Ähnliche sicherheitstechnische Probleme können auch schon bei wesentlich niedrigeren Temperaturen auftreten, wenn in dem Zellinnenraum (unter Beteiligung von Selbstentlade- oder Überladeprodukten) exotherme Reaktionen stattfinden, die ihrerseits zu einem weiteren Anstieg der Temperatur führen. Dieser selbstverstärkende Effekt wird in der Fachwelt als "thermal runaway" bezeichnet. Besonders kritisch sind diese Sicherheitsprobleme bei Zellen, deren negative aktive Masse ein Alkalimetall ist (Alkalimetallzellen).

[0010] Batteriehersteller versuchen, durch elektronische, mechanische oder chemische Maßnahmen den Lade- bzw. Entladestromkreis so zu kontrollieren, daß der Stromfluß unterhalb einer kritischen Temperatur unterbrochen wird, so daß kein "thermal runaway" auftreten kann. Beispielsweise werden druck- oder temperatursensible Schalter in den Batteriestromkreis integriert. Weiterhin würde vorgeschlagen, durch chemische Reaktionen im Elektrolyten oder mechanische Veränderungen des Separators den Stromtransport irreversibel zu unterbrechen, sobald eine kritische Temperaturschwelle erreicht wird. Schließlich ist es gebräuchlich, die Verwendung genau spezifizierter elektronischer Ladegeräte vorzuschreiben, durch die die Ladeströme und Ladeschlußspannungen streng limitiert werden. Trotz dieser Maßnahmen ist der Sicherheitsstandard konventioneller nichtwässriger Zellen, insbesondere mit auf SO_2 basierenden Elektrolytsystemen, nicht in vollem Umfang befriedigend.

[0011] In jüngerer Zeit sind eine Reihe wichtiger Fortschritte hinsichtlich des Sicherheitsstandards in folgenden Patentpublikationen beschrieben worden:

Gemäß der internationalen Patentanmeldung WO 00/44061 wird ein festes Salz, insbesondere ein Alkalihalogenid, in unmittelbarer Nähe der negativen Elektrode angeordnet. Dieses Salz hat sowohl physikochemische als auch chemische Wirkungen, die sicherheitsrelevante Reaktionen verzögern und dadurch die Risiken deutlich mindern.

- Gemäß der internationalen Patentanmeldung WO 00/79631 wird eine ungewöhnlich kleine Menge an SO_2 in dem Elektrolytsystem verwendet. Auch dadurch wird eine Verbesserung der Betriebssicherheit erreicht, unter anderem weil die mit Temperaturerhöhungen verbundene Bildung von SO_2 -Gas reduziert

und der daraus resultierende Druckanstieg vermindert wird.

- Gemäß der deutschen Patentanmeldung 100 35 941.8, angemeldet am 21. Juli 2000, wird die Betriebssicherheit dadurch erhöht, daß an dem elektro-
nisch leitenden Substrat der negativen Elektrode ein
Schichtverbund aus zwei Schichten befestigt ist. Die
erste Schicht ist derartig porös, daß an der Oberfläche
des Substrats gebildete aktive Masse in ihre Poren ein-
dringt und dort weiter abgeschieden wird. Die zweite
Schicht ist eine für die aktive Masse undurchlässige,
aber für Ionen durchlässige Sperrschicht.

[0012] Die vorliegende Erfindung wirkt besonders vorteilhaft in Kombination mit den aus diesen Patentanmeldungen bekannten Maßnahmen. Deren Inhalt wird durch Bezugnahme zum Inhalt der vorliegenden Anmeldung gemacht.

[0013] Zur Verbesserung der Sicherheit nichtwässriger elektrochemischer Batteriezellen mit einem auf Schwefeldioxid basierenden Elektrolytsystem wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, daß das Elektrolytsystem einen viskositäts-
erhöhenden Zusatz von anorganischen Feststoffpartikeln enthält.

[0014] Als viskositäts erhöhender Zusatz in diesem Sinne ist jede anorganische Substanz anzusehen, die zusätzlich zu dem Leitsalz und dem Transportmedium in dem Elektrolytsystem vorhanden ist und dessen Viskosität erhöht. Bevorzugt sollte die Viskosität durch den Zusatz stark (mindestens um einen Faktor 10, besonders bevorzugt um mindestens einen Faktor 100) erhöht werden. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird das Elektrolytsystem gelartig verfestigt, d. h. in einen formbeständigen (nicht fließfähigen) Zustand gebracht. Nachfolgend wird als Sammelbezeichnung für Elektrolytsysteme mit erfindungsgemäß erhöhter Viskosität (sowohl flüssig als auch gelartigfest) der Begriff "anorganisch verdickter SO₂-Elektrolyt" verwendet.

[0015] Die viskositäts erhöhende Wirkung anorganischer Feststoffpartikel ist darauf zurückzuführen, daß an ihrer Oberfläche funktionelle Gruppen vorhanden sind, die in der Umgebung des SO₂-Elektrolytsystems die gewünschte Viskositäts-
erhöhung bewirken. Diese Wirkung der funktionellen Gruppen basiert auf einer Wechselwirkung der viskositäts-
erhöhenden anorganischen Partikel untereinander (d. h. zwischen deren funktionellen Gruppen) oder mit anderen Komponenten des Elektrolytsystems. Die Art dieser Wechselwirkung kann unterschiedlich sein. Grundsätzlich kommen sämtliche als Ursachen chemischer Bindungen bekannte Wechselwirkungsmechanismen (heteropolare ebenso wie kovalente) in Betracht.

[0016] Die viskositäts erhöhenden anorganischen Feststoffpartikel bestehen vorzugsweise aus einem Metall- oder Halbmetalloxid, wobei SiO₂, TiO₂ oder Al₂O₃ besonders bevorzugt sind. Bewährt haben sich insbesondere hochdisperse SiO₂-Produkte mit einer sehr großen spezifischen Oberfläche (über 10 m²/g). Sie sollten nicht porös sein, also keine innere Oberfläche aufweisen.

[0017] Besonders bevorzugt sind pyrogen hergestellte amorphe synthetische Kieselsäuren (pyrogenically produced silica), wie sie von der Firma Degussa, Hanau, Bundesrepublik Deutschland, unter dem Markennamen "AEROSIL®" hergestellt werden. Sie zeichnen sich unter anderem dadurch aus, daß sie eine weitgehend gleiche Anzahl von etwa zwei bis drei Silanolgruppen pro Quadratnanometer haben. Ähnliche Produkte sind auch auf Basis von Al₂O₃ und TiO₂ verfügbar. Als Sonderprodukte werden entsprechende nanodisperse Pulver auch auf Basis einer Reihe anderer Metalloxide einschließlich Mischoxide hergestellt. Hierzu gehören beispielsweise AlBO₃, Cr₂O₃ und NiO.

[0018] Die Primärteilchen, aus denen derartige Produkte bestehen, haben im allgemeinen einen mittleren Durchmesser zwischen etwa 1 nm und etwa 100 nm, wobei im Rahmen der Erfindung insbesondere Werte zwischen etwa 5 nm und etwa 50 nm bevorzugt sind. Die Primärteilchen der bevorzugten Substanzen existieren in der Regel nicht isoliert, sondern bilden Aggregate und Agglomerate.

[0019] Die viskositäts erhöhende Wirkung der anorganischen Feststoffpartikel ist im wesentlichen von der Konzentration der viskositäts erhöhend funktionellen Gruppen abhängig. Die Anzahl der funktionellen Gruppen je Gramm kann aus den Datenblättern der Hersteller entnommen werden. Im Rahmen der Erfindung wird die Menge der viskositäts-
erhöhenden anorganischen Feststoffpartikel in Relation zu der Menge des SO₂ in dem Elektrolytsystem vorzugsweise so bemessen, daß die Zahl der viskositäts erhöhend funktionellen Gruppen zu der Zahl der SO₂-Moleküle in einem Verhältnis zwischen 1 : 10 und 1 : 1000 steht. Der prozentuale Gewichtsanteil der Feststoffpartikel in dem Elektrolytsystem, bezogen auf das in dem Elektrolytsystem enthaltende SO₂, sollte vorzugsweise etwa zwischen 2 Gew.% und 70 Gew.% liegen. Diese Zahlenwerte zeigen, daß der Begriff "Zusatz" dahingehend zu verstehen ist, daß die Feststoffpartikel in relativ hohen Konzentrationen und nicht nur in einem sehr geringen Anteil (wie bei Additiven gebräuchlich) zugesetzt werden.

[0020] Die jeweils optimale Menge kann durch Vergleichsexperimente bestimmt werden, wobei durch eine Erhöhung der Menge an viskositäts erhöhenden Feststoffpartikeln eine Verbesserung der Sicherheitswirkung erreicht wird, während die elektrische Leitfähigkeit schlechter wird.

[0021] Besonders bevorzugt sind Art und Menge des viskositäts erhöhenden Zusatzes anorganischer Feststoffpartikel so gewählt, daß das Elektrolytsystem eine gelartige Konsistenz hat, also einerseits formstabil, andererseits aber leicht deformierbar ist. In einem solchen gelartig verfestigten Elektrolytsystem bilden die viskositäts erhöhenden anorganischen Feststoffpartikel, möglicherweise unter Beteiligung anderer Komponenten des Elektrolytsystems, ein dreidimensionales Netzwerk (entsprechend der Feststoffkomponente eines Gels). Die Hohlräume des Netzwerks sind von den übrigen Komponenten des Elektrolytsystems ausgefüllt (entsprechend der Flüssigkomponente eines Gels).

[0022] Neben den anorganischen Partikeln kann unter Umständen auch ein zusätzlicher viskositäts erhöhender Zusatz aus Partikeln eines organischen Polymers, insbesondere einer perhalogenierten Kohlenwasserstoffverbindung verwendet werden. Geeignete Materialien sind unter den Markennamen "Teflon" und "Naphion" erhältlich. Die erzielte Viskositäts-
erhöhung sollte jedoch stets überwiegend auf der Wirkung anorganischer viskositäts erhöhender Feststoffpartikel basieren.

[0023] Ein verdickter SO₂-Elektrolyt läßt sich vorzugsweise dadurch herstellen, daß die viskositäts erhöhenden anorganischen Feststoffpartikel in eine Leitsalz-SO₂-Flüssigkeit eingemischt werden. Soweit der resultierende Elektrolyt fließfähig ist, kann er einfach in das Gehäuse der Batteriezelle eingefüllt werden, wobei er die Elektroden benetzt und gegebenenfalls in deren Poren eindringt.

[0024] Vorzugsweise wird der verdickte SO₂-Elektrolyt über eine Verfahrensstufe hergestellt, bei der das Leitsalz (bzw. dessen Komponenten, beispielsweise LiCl und AlCl₃) gemeinsam mit dem viskositäts erhöhenden Zusatz anorganischer Feststoffpartikel aufgeschmolzen werden. Durch Rühren wird eine gute Verteilung der Partikel in der Salzs-
melze erreicht. Nach dem Abkühlen wird das resultierende Produkt fein zermahlen. Es kann dann trocken in die Zelle eingefüllt und dort durch Begasen mit SO₂ verflüssigt

werden. Alternativ kann man es zunächst durch Begasen durch SO_2 verflüssigen und dann im flüssigen Zustand in die Zelle pumpen. Dieses Verfahren ist besonders vorteilhaft bei der Herstellung von Alkalimetallzellen, wenn die Viskositäts erhöhenden anorganischen Feststoffpartikel wasserstoffhaltige funktionelle Gruppen (z. B. Silanolgruppen) aufweisen. In der Schmelze findet ein Austausch der Protonen der funktionellen Gruppen gegen Alkalimetallionen aus dem Leitsalz statt, so daß wasserstofffreie Viskositäts erhöhende funktionelle Gruppen gebildet werden. Dadurch wird eine störende Nebenreaktion, bei der beim Laden der Zelle an der negativen Elektrode aus den H^+ -Ionen H_2 entsteht, vermieden.

[0025] Bei der Herstellung einer Batteriezelle mit einem gelartig verfestigten Elektrolytssystem wird vorzugsweise zunächst ein flüssiges Elektrolytssystem hergestellt, das die Viskositäts erhöhenden anorganischen Feststoffpartikel in einer solchen Konzentration enthält, daß die Flüssigkeit pumpbar ist. Die pumpbare Flüssigkeit wird in die Zelle derartig eingebracht, daß sie die Elektroden und gegebenenfalls einen in der Zelle enthaltenen Separator benetzt. Schließlich wird die Zelle so erhitzt und/oder evakuiert, daß das SO_2 teilweise durch Verdampfen wieder entweicht und das Elektrolytssystem sich zu dem SO_2 -Gelelektrolyten verfestigt. Der Abdampfvorgang kann (beispielsweise durch Wiegen) so kontrolliert werden, daß ein Elektrolyt mit dem gewünschten SO_2 -Gehalt resultiert. Das abgedampfte SO_2 kann gesammelt und dem Herstellungsprozeß erneut zugeführt werden.

[0026] Alternativ besteht grundsätzlich auch die Möglichkeit, die Viskositäts erhöhenden Feststoffpartikel in der Zelle (in der zuvor eingefüllten Leitsalz- SO_2 -Flüssigkeit) zu erzeugen und eine gelartige Konsistenz über einen Sol-Gel-Prozeß aus der flüssigen Phase herzustellen. Dabei entstehen die Feststoffpartikel und das dreidimensionale Netzwerk durch einen Kondensationsprozeß, an dem zwei unterschiedliche Ausgangssubstanzen beteiligt sind. Im Rahmen der Erfindung kann ein solches Verfahren vorteilhaft in der Weise verwendet werden, daß zunächst die Flüssigkomponente (konventionelle Leitsalz- SO_2 -Flüssigkeit) mit einer der für den Sol-Gel-Prozeß erforderlichen Komponenten in die Zelle eingefüllt wird, so daß die Elektroden und der Separator benetzt werden. Erst danach wird die zweite Komponente in die Zelle zugegeben, so daß der Sol-Gel-Prozeß darin ablaufen kann. Im Rahmen der Erfindung sind allerdings nur solche Verfahren geeignet, bei denen die im Rahmen des Sol-Gel-Prozesses ablaufende Kondensationsreaktion kein Wasser bildet.

[0027] Durch die Erfindung wird die Betriebssicherheit der Batteriezellen wesentlich erhöht. Der Ablauf unerwünschter sicherheitsrelevanter Reaktionen (beispielsweise des Alkalimetalls an der negativen Elektrode von Alkalimetallzellen) wird gehemmt. Dieser Effekt ist nach dem Kenntnisstand der Erfinder darauf zurückzuführen, daß der Antransport von reaktiven Molekülen, die z. B. beim Überladen entstehen, zu der negativen Elektrode stark behindert wird. Diese eingeschränkte Beweglichkeit führt zu langsamen Reaktionen, die mit der Zeit zum Erliegen kommen, weil in der Nähe der Elektrode eine Verarmung der reaktiven Stoffe eintritt und neue reaktive Stoffe nur langsam herantransportiert werden. Dadurch wird die Ausbildung eines thermal runaway wirksam verhindert.

[0028] Durch die Erfindung wird die Sicherheit selbst dann noch gewährleistet, wenn die Zelle auf eine Temperatur erhitzt wird, bei der das aktive Metall schmilzt. Im Rahmen der experimentellen Erprobung wurde eine geladene Lithiumzelle mit Viskositäts erhöhenden Feststoffpartikeln aus SiO_2 auf ca. 250°C erhitzt. Dabei war keine sicherheits-

kritische Reaktion wie bei einer nach dem Stand der Technik gestalteten Zelle zu beobachten. Dieses Verhalten ist sehr erstaunlich, weil in den Sicherheitsanweisungen zum Umgang mit Lithium darauf hingewiesen wird, daß brennendes Lithium nicht mit Sand, also Siliziumdioxid, gelöscht werden darf, weil Lithium normalerweise exotherm mit SiO_2 zu Lithiumoxid und Silizium reagiert.

[0029] Ein weiterer Vorteil der Erfindung besteht darin, daß der Verlust an Schwefeldioxid bei Beschädigung des Zellgehäuses und einer daraus resultierenden Undichtigkeit wesentlich vermindert wird.

[0030] Selbst beim Kontakt mit Wasser (der im Falle einer Fehlbehandlung der Batteriezellen nicht sicher ausgeschlossen werden kann), ist die Reaktion des Elektrolytsystems erfindungsgemäßer Batteriezellen sehr moderat und bei weitem nicht vergleichbar mit der heftigen Reaktion eines konventionellen Elektrolyten. Dies war insofern nicht zu erwarten, als die anorganischen Feststoffpartikel wegen der für die Viskositäts erhöhenden Wirkung erforderlichen reaktiven Gruppen in der Regel hydrophile Eigenschaften haben. Deshalb wäre eine heftige Reaktion mit Wasser zu erwarten gewesen.

[0031] Schließlich ist ein wichtiger praktischer Vorteil einer Batteriezelle mit einem gelartig verfestigten SO_2 -Elektrolyten darin zu sehen, daß sie lageunabhängig betrieben werden kann. Bei Verwendung der vorbekannten flüssigen Elektrolytsysteme bestand dagegen das Risiko, daß die Elektrolytlösung die Ableiter der Elektroden benetzt und dies zu einem internen Kurzschluß führt. Ein lageunabhängiger Betrieb war bei solchen Zellen nur mit zusätzlichen konstruktiven Maßnahmen möglich, die den Aufwand und damit die Kosten erhöhen.

[0032] Aufgrund der vorliegenden experimentellen Ergebnisse ist davon auszugehen, daß die Struktur des gelartig verfestigten Elektrolyten mit der dreidimensional vernetzten Feststoffkomponente über die Lebensdauer der Batteriezelle stabil bleibt. Dies war insofern nicht zu erwarten, als über die Bildung einer gelartigen Struktur in SO_2 -basierenden Flüssigkeiten keine Informationen vorlagen und die Eigenschaften eines Gels, insbesondere seine Stabilität, wesentlich von den Eigenschaften der flüssigen Komponente abhängen, die das Dispersionsmittel für die Teilchen der Feststoffkomponente bildet.

[0033] Besonders überraschend ist, daß die elektrische Leitfähigkeit des Elektrolytsystems, selbst wenn es gelartig verfestigt ist, nur relativ wenig unter der eines flüssigen Elektrolyten liegt. Die Abnahme entspricht näherungsweise der Verdünnungswirkung durch die in dem Elektrolytssystem enthaltenen Viskositäts erhöhenden anorganischen Feststoffpartikel. Die Beweglichkeit der Ionen wird also durch die Gelbildung nicht in einem praktisch bedeutsamen Umfang eingeschränkt.

[0034] Durch die nachfolgend beschriebenen Maßnahmen können die mit der Erfindung verbundenen Vorteile zusätzlich gefördert werden. Diese Maßnahmen können einzeln oder in Kombination eingesetzt werden, um bevorzugte Ausgestaltungen der Erfindung zu schaffen.

[0035] Das Elektrolytssystem kann als weiteren Sicherheitserhöhenden Zusatz eine Alkalihalogenid, insbesondere ein Lithiumhalogenid, besonders bevorzugt Lithiumfluorid enthalten. Sein Anteil beträgt bevorzugt höchstens 30%, bezogen auf das in dem Elektrolytssystem enthaltene SO_2 .

[0036] Wie erwähnt richtet sich die Erfindung besonders auf Alkalimetallzellen, bei denen das aktive Metall der negativen Elektrode ein Alkalimetall (insbesondere Lithium oder Natrium) ist. Weitere bevorzugte aktive Metalle der negativen Elektrode sind Erdalkalimetalle (insbesondere Kalzium) sowie Metalle der zweiten Nebengruppe des Peri-

odensystems (insbesondere Zink oder Aluminium). Das aktive Metall wird beim Laden auf einem geeigneten metallisch leitenden Substrat der negativen Elektrode abgeschieden. Bewährt hat sich für dieses Substrat insbesondere ein Streckmetall (precision-expanded foil) aus Nickel, Kobalt oder einer Legierung unter Beteiligung dieser Metalle.

[0037] Die positive Elektrode enthält bevorzugt ein Metalloxid, insbesondere eine Verbindung, die ein Übergangsmetall M der Ordnungszahl 22 bis 28 und Sauerstoff enthält. Besonders bevorzugt ist eine Interkalationsverbindung aus einem Alkalimetall (dem aktiven Metall der Zelle), dem Übergangsmetall M und Sauerstoff. Unter den genannten Metallen sind Kobalt, Nickel und Eisen bevorzugt. Praktische Bedeutung haben insbesondere auch binäre und ternäre metalloxidische Interkalationsverbindungen, die zwei oder drei unterschiedliche Übergangsmetalle in der Gitterstruktur enthalten, wie beispielsweise Lithium-Nickel-Kobaltoxid (vgl. US-Patent 4,567,031). Nähere Einzelheiten über solche Interkalationselektroden können auch den US-Patenten 5,213,914 und 5,656,391 entnommen werden.

[0038] In den nachfolgenden Beispielen wird auf die Figuren Bezug genommen, es zeigen:

[0039] Fig. 1 Experimentelle Ergebnisse hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit von auf SO₂-basierenden Elektrolyten,

[0040] Fig. 2 experimentelle Ergebnisse hinsichtlich des Abdampfverhaltens von auf SO₂ basierenden Elektrolyten,

[0041] Fig. 3 experimentelle Ergebnisse hinsichtlich der Reaktion von Elektrolytschmelzen mit Lithium.

Beispiel 1

[0042] Ein anorganisch verdickter SO₂-Elektrolyt wurde wie folgt hergestellt:

Gereinigtes LiCl und AlCl₃ wurde im Verhältnis 1,05 : 1 bei einer Temperatur von ca. 250°C aufgeschmolzen. Dabei entsteht Lithiumtetrachloroaluminat (LiAlCl₄). Über die erkaltete Schmelze wurde gasförmiges SO₂ geleitet, bis eine flüssige wasserklare Elektrolytlösung der Zusammensetzung LiAlCl₄ × 1,5 SO₂ entstanden war.

[0043] In diese Elektrolytlösung wurden unter Rühren unterschiedliche Mengen vakuumgetrocknetes AEROSIL® OX 50 (Degussa, Hanau, BRD) und ein weiterer Zusatz von bis zu 15 Gew.% LiF, bezogen auf das SO₂, eingebracht, wobei ein homogenes Gel entstand.

Beispiel 2

[0044] Mit gemäß Beispiel 1 hergestellten Elektrolyten wurden Leitfähigkeitsuntersuchungen durchgeführt. Fig. 1 zeigt die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für folgende Elektrolytsysteme:

- Flüssiges SO₂-Elektrolytsystem gemäß Beispiel 1, jedoch ohne AEROSIL® und LiF.
- SO₂-Gelelektrolyt mit einem Anteil von 30 Gew.% AEROSIL®, bezogen auf das SO₂.
- SO₂-Gelelektrolyt mit einem Anteil von 63 Gew.% AEROSIL®, bezogen auf das SO₂.

[0045] Betrachtet man die für die Praxis relevanten Werte zwischen 0°C und 60°C, so ergibt sich, daß die mittlere elektrische Leitfähigkeit bei dem anorganisch verdickten SO₂-Elektrolyten mit 30% AEROSIL®-Anteil um ca. 10% und bei dem Elektrolyten mit 63% AEROSIL®-Anteil um ca. 20% unter der mittleren Leitfähigkeit des flüssigen Elektrolytsystems liegt. Bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrolytsystems entsprechen die genannten AEROSIL®-

Anteile 10 Gew.%, bzw. 22,5 Gew.%. Demzufolge ist die geringe Leitfähigkeitsabnahme auf die Verdünnung durch die viskositäts erhöhenden Partikel zurückzuführen.

[0046] Die gemessene mittlere Leitfähigkeit liegt bei 25°C im Bereich zwischen ca. 40 und 50 mS/cm und ist im Vergleich zu anderen Elektrolyten sehr hoch. Beispielsweise haben organische Lithium-Elektrolytlösungen mit aprotischen Lösungsmitteln, wie sie in Lithiumionenbatterien verwendet werden, im allgemeinen eine Leitfähigkeit von 5 bis 20 mS/cm.

Beispiel 3

[0047] Um das Abdampfverhalten zu untersuchen, wurde ein offenes Gefäß mit einer definierten Menge des jeweiligen Elektrolytsystems in wasserfreier Atmosphäre gelagert und das Gewicht des Elektrolyten wiederholt bestimmt. Fig. 2 zeigt den prozentualen Gewichtsverlust, also den relativen Anteil des abgedampften SO₂ in Abhängigkeit von der Lagerzeit für die Elektrolytsysteme a) und c) gemäß Beispiel 2. Man erkennt deutlich, daß der anorganisch verdickte SO₂-Elektrolyt nach einem anfänglichen SO₂-Verlust von ca. 5% sein Gewicht konstant hält, also kein SO₂ mehr abdampft. An der Oberfläche des Elektrolyten hatte sich rasch eine feste weiße Kruste bildet, die offenbar den SO₂-Transport nach außen blockiert.

[0048] Die konventionelle Elektrolytlösung gemäß Kurve a) hat nach 24 Stunden 35% ihres SO₂ verloren. Auch danach nimmt der SO₂-Gehalt stetig weiter ab. Nach zehn Tagen sind über 50% des SO₂ verdampft.

Beispiel 4

[0049] Um die Reaktion bei hohen Temperaturen, bei denen die Elektrolytbestandteile geschmolzen sind, zu testen, wurden die Salze des Elektrolyten (LiCl und AlCl₃) aufgeschmolzen und beim Erreichen einer Temperatur von ca. 320°C wurde ein Stück massives Lithium auf die Schmelze gegeben. Führt man dieses Experiment mit einer reinen Leitsalzschnmelze aus LiAlCl₄ durch, ist eine heftige Reaktion zu beobachten, bei der sich das Lithium entzündet und glühende Funken über die Schmelze spritzen.

[0050] Das Verhalten von Schmelzen, die reaktionsvermindernde Bestandteile enthalten, ist in Fig. 3 für folgende Zusammensetzungen in Abhängigkeit von dem prozentualen Anteil an Zusatzstoffen (Gew.% bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrolytsystems) dargestellt:

- Leitsalzschnmelze mit einem Zusatz an LiF.
- Leitsalzschnmelze mit einem Zusatz von AEROSIL® OX 50.
- Leitsalzschnmelze mit dem angegebenen Anteil an AEROSIL® OX 50 und zusätzlich 5% LiF.

[0051] Die Heftigkeit der Reaktion wurde mit den auf der Ordinate der Fig. 3 aufgetragenen Werten 1 bis 4 bewertet, die folgende Bedeutung haben:

- keine Reaktion
- Lichterscheinung, Aufleuchten nur partiell
- Lichterscheinung, Aufleuchten im gesamten Lithium, eventuell leichte Funkenbildung
- Lichterscheinung, Aufleuchten im gesamten Lithium und spritzende Funken.

[0052] Wie die Kurve A zeigt, wird durch den Zusatz von LiF eine Abnahme der Reaktionsheftigkeit erst bei LiF-Anteilen von etwa 15% registriert. Hingegen bewirkt AERO-

SIL® bzw. eine Kombination von AEROSIL® mit LiF schon bei einem Anteil von 7,5% eine wirksame Reduktion der Reaktion auf die Stärke 2. Bei weiterer Erhöhung des AEROSIL®-Anteils findet keine Reaktion mehr statt.

Beispiel 5

[0053] Eine Zelle des Typs $\text{LiLiAlCl}_4\text{LiCoO}_2$ mit einem Nickelmetall-Ableiter und einem Separator wurde mit einem anorganisch verdickten SO_2 -Elektrolyten gemäß Beispiel 1 und einem AEROSIL®-Anteil von 63% hergestellt und mit einer Kapazität von 400 mAh aufgeladen. Anschließend wurde sie auf 250°C erhitzt, wobei ab ca. 100°C das SO_2 verdampfte. Während des gesamten Aufheizvorganges wurde keine Reaktion von Lithium mit den Bestandteilen des Elektrolytsystems registriert. Die Zelle konnte bei 250°C sogar noch entladen werden. Demzufolge war auch bei dieser hohen Temperatur noch elektrochemisch aktives Lithium vorhanden.

Patentansprüche

1. Wiederaufladbare nichtwässrige Batteriezelle mit einem Gehäuse, einer negativen Elektrode, einer positiven Elektrode und einem auf Schwefeldioxid basierenden ein Leitsalz enthaltenden Elektrolytsystem, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Elektrolytsystem einen viskositäts erhöhenden Zusatz von anorganischen Feststoffpartikeln enthält.
2. Batteriezelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die viskositäts erhöhenden anorganischen Feststoffpartikel aus einem Metall- oder Halbmetalloxid, insbesondere aus SiO_2 , TiO_2 oder Al_2O_3 bestehen.
3. Batteriezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Primärteilchengröße der viskositäts erhöhenden anorganischen Feststoffpartikel zwischen 1 nm und 100 nm beträgt.
4. Batteriezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß an der Oberfläche der anorganischen Partikel wasserstofffreie viskositäts erhöhende funktionelle Gruppen vorhanden sind.
5. Batteriezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der viskositäts erhöhenden anorganischen Feststoffpartikel in Relation zu der Menge des Schwefeldioxids in dem Elektrolytsystem so bemessen ist, daß die Relation der Zahl der viskositäts erhöhend funktionellen Gruppen an der Oberfläche der Feststoffpartikel zu der Zahl der SO_2 -Moleküle zwischen 1 : 10 und 1 : 1000 liegt.
6. Batteriezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der viskositäts erhöhenden anorganischen Feststoffpartikel in dem Elektrolytsystem zwischen 2 Gew.% und 70 Gew.%, bezogen auf das in dem Elektrolytsystem enthaltene SO_2 , beträgt.
7. Batteriezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der viskositäts erhöhende Zusatz nur in einem Teil des Elektrolytvolumens im Bereich der negativen Elektrode enthalten ist und dieser Teil von dem übrigen Elektrolytvolumen durch einen Separator getrennt ist, der für die viskositäts erhöhenden anorganischen Feststoffpartikel undurchlässig ist.
8. Batteriezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Elektrolytsystem gelartig verfestigt ist.

9. Batteriezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Elektrolytsystem als weiteren viskositäts erhöhenden Zusatz Partikel eines organischen Polymers, insbesondere eine perhalogenierte Kohlenwasserstoffverbindung, enthält.

10. Batteriezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis des Leitsalzes zu dem Schwefeldioxid in dem Elektrolytsystem mindestens etwa 1 : 1 und höchstens etwa 1 : 12, bevorzugt etwa 2 : 3 beträgt.

11. Batteriezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Elektrolytsystem als weiteren Zusatz ein Alkalihalogenid, insbesondere ein Lithiumhalogenid, weiter insbesondere Lithiumfluorid enthält.

12. Batteriezelle nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Alkalihalogenids höchstens 30 Gew.%, bezogen auf das in dem Elektrolytsystem enthaltene SO_2 , beträgt.

13. Batteriezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die negative Elektrode im geladenen Zustand ein aktives Metall enthält, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus den Alkalimetallen, den Erdalkalimetallen und den Metallen der zweiten Nebengruppe des Periodensystems.

14. Batteriezelle nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das aktive Metall Lithium, Natrium, Calcium, Zink oder Aluminium ist.

15. Batteriezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die positive Elektrode ein Metalloxid enthält.

16. Batteriezelle nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die positive Elektrode eine Interkalationsverbindung enthält.

17. Verfahren zur Herstellung einer wiederaufladbaren nichtwässrigen Batteriezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Verfahrensschritt einschließt, bei dem das Leitsalz im geschmolzenen Zustand mit dem viskositäts erhöhenden Zusatz aus anorganischen Feststoffpartikeln gemischt wird.

18. Verfahren zur Herstellung einer wiederaufladbaren nichtwässrigen Batteriezelle nach einem der Ansprüche 8 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Elektrolytsystem enthaltend Leitsalz, SO_2 und viskositäts erhöhende anorganische Feststoffpartikel, herstellt, dessen SO_2 -Gehalt in Relation zu dem Gehalt an viskositäts erhöhenden anorganischen Feststoffpartikeln so hoch ist, daß es eine pumpbare Flüssigkeit ist, die pumpbare Flüssigkeit in die Zelle einbringt, so daß sie die Elektroden und gegebenenfalls einen in der Zelle enthaltenen Separator benetzt und dann soweit und so lange erhitzt und/oder evakuiert, daß das SO_2 teilweise durch Verdampfen wieder entweicht und das Elektrolytsystem in den gelartig verfestigten Zustand übergeht.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

